

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

## [Industrial Application]

About the manufacture approach of a polypropylene system sheet, in detail, this invention is excellent in cold resistance, transparency, reinforcement, rigidity, thermal resistance, etc., and relates to the efficient manufacture approach of the polypropylene system sheet which can be used effective in manufacture of the various containers for a package especially by thermoforming.

## [The trouble which a Prior art and invention tend to solve]

Conventionally, since it excels in reinforcement, thermal resistance, moisture permeability-proof, etc., a polypropylene system sheet is formed with thermoforming means, such as a vacuum forming and pressure forming, and is used as various lightweight containers. However, since the polypropylene sheet obtained by the usual shaping approach is inferior to polystyrene, polyvinyl chloride resin, etc. in transparency, rigidity, thermoforming nature, etc., the use is restricted sharply. It will not have resulted, by the time especially the transparency replaces for a contention product low much more.

Then, in order to improve the transparency of polypropylene, controlling the crystal structure is variously proposed by quenching a melting extrusion filmy body for polypropylene. However, by the approach using a cooling roller, since waterdrop adheres to a roll surface, it cannot cool below to a dew-point. For this reason, while a limitation is in quenching conditions, the sheet which was excellent in the surface state with air contamination etc. cannot be obtained.

Moreover, if it is in a water-cooled method, although the effectiveness of quenching is high, since it cannot perform homogeneity cooling, the fault that the thing excellent in the homogeneity (a front face and interior) of a sheet cannot be obtained has it. Furthermore, although using a nucleating agent is also known in order to control a crystal structure, the polypropylene sheet which can compete with polyvinyl chloride resin is not obtained.

Therefore, research adds petroleum resin or a nucleating agent, and tends to raise not the transparency of the approach of reforming the raw material itself, or the polypropylene sheet itself but the transparency of a container which carried out thermoforming. However, its improvement effect of transparency is not enough while addition of petroleum resin reduces the thermal resistance and the moisture permeability-proof which polypropylene has.

Moreover, addition of a nucleating agent also has a problem of bleeding, and a problem of health nature further.

Therefore, in order to make it the sheet excellent in transparency, it is necessary to roll out a polypropylene sheet for the rolling scale factor of 1.5-3.0 with the temperature of 75-125 degrees C further, and a sheet is made to produce orientation substantially. Moreover, the latter is a thing which orientation produces in altitude, which carries out pressure forming at low temperature comparatively and which is used as the container of the 10% or less of the degrees of haze as transparency, after specifically considering as the sheet which improved transparency to some extent by extending or rolling out a sheet with inadequate transparency. Therefore, by this approach, it cannot be used for the application of the sheet itself as which transparency is required. Moreover, further comparatively, since the sheet is carrying out orientation, while needing the special thermoforming equipment for high pressures, a moldability is not enough, either and has a fault with bad mold repeatability for low-temperature shaping. Furthermore, although the container is transparent, since orientation of it is carried out to altitude, when it is used at an elevated temperature, it has the fault that contraction deformation arises.

On the other hand, by adoption of the special water-cooled approach, this invention persons are non-orientation substantially, and were excellent in transparency, moreover, are easy thermoforming and have already proposed the manufacture approach of a sheet that the containers excellent in thermal resistance can be obtained. Although the propylene homopolymer sheet obtained by this approach has the description which was synthetically excellent in transparency, rigidity, reinforcement, etc., it has the problem that shock resistance is not enough, in the use in low temperature. Then, although using a propylene-ethylene random copolymer as a good thing of low-temperature impact resistance is also considered, there are rigidity, reinforcement, thermal resistance, and a fault that especially rigidity is low and use in fields, such as a container, cannot be performed.

This invention cancels the above-mentioned conventional fault, and it aims at offer of the efficient manufacture approach of the polypropylene system sheet which can carry out thermoforming of the containers excellent in transparency, reinforcement and rigidity, thermal resistance, etc. easily while excelling especially in cold resistance.

## [Means for Solving the Problem]

That is, it is non-orientation substantially and this invention is a thing which is characterized by introducing the propylene independent copolymer which contains a low crystallinity ethylene-butene-1 copolymer three to 15% of the weight into the slit to which melting extrusion and cooling water flow in the shape of film, and quenching it and which offers the manufacture approach of a polypropylene system sheet with a thickness of 300-1200

micrometers.

In this invention, the constituent of a propylene homopolymer and a "low crystallinity ethylene-butene-1 copolymer is used as a raw material.

here — as a propylene homopolymer — a melt index (MI) — 0.1 – 15g / 10 minutes — desirable — 0.2–10g/— the thing for 0.3 – 3g / 10 minutes is more preferably used from the point of the kneading nature for 10 minutes. The melt strength of a sheet is small in it being that to which MI exceeds 15g / 10 minutes here, and conversely, by 0.1g / thing for less than 10 minutes, kneading nature is bad and becomes difficult [ both secondary forming, such as thermoforming, ]. Moreover, what mixed the random copolymer with 30 or less % of the weight of ethylene, butene-1, etc. with the propylene in the range which does not spoil the effectiveness of this invention substantially is included in this propylene homopolymer.

next, the copolymer which has the elasticity to which a low crystallinity ethylene-butene-1 copolymer uses ethylene and butene-1 as a principal component — it is — usually — crystallinity — 40% or less, a consistency 0.85 – 0.90 g/cm<sup>3</sup>, and (melt index MI) (230 degrees C) 0.1–100g — /— it is a thing for 50g / [ 30% or less of crystallinity, a consistency 0.85 – 0.88 g/cm<sup>3</sup>, MI (230 degrees C) 0.5 – ] 10 minutes preferably for 10 minutes.

<BR> — here — as a crystalline ethylene-butene-1 copolymer — usually — an ethylene content — 40–90-mol % — 50–80-mol % of a thing is used preferably. Moreover, conjugated diene components, such as nonconjugated diene components, such as other copolymerizable little components, 1 [ for example, ], 4-hexadiene, a dicyclopentadiene, and 5-ethylidene-2-norbornene, a butadiene, and an isoprene, etc. may also be included in this low crystallinity ethylene-butene-1 copolymer as the third component.

In this invention, the propylene homopolymer which contains the above-mentioned crystalline ethylene-butene-1 copolymer three to 15% of the weight is used as a raw material. here — the rate of a crystalline ethylene-butene-1 copolymer — the above — since it becomes what was inferior to cold resistance, thermal resistance, and rigidity in it being out of range, it is not desirable.

in addition, this invention — setting — except for the above-mentioned component — crystalline-nucleus agents, such as a silica, talc, a p-tert-butyl benzoic acid, aluminum, and a JIBEN zylidene sorbitol, — additives, such as an antioxidant of lubricant; phenol systems, such as; fatty acid and a fatty-acid metal salt, or a phosphite system, an ultraviolet ray absorbent, gamma-line absorption agent, and a coloring agent, may be included.

The polypropylene system sheet obtained by the approach of this invention consists of the above-mentioned component, and is the thing of non-orientation substantially. The degree of haze when this thing is based on a thing with a thickness of 300micro is usually 15% or less preferably 20% or less. In addition, the degree of haze of a sheet changes with thickness. For example, at the time of the thickness of 300micro, if the sheet whose degree of haze is about 10% will become 20% or more if thickness is set to 500micro, and thickness is further set to 850micro, the degree of haze will change to about 50%.

In addition, non-orientation means not being given to a sheet like extension or a roll turner substantially. Moreover, in the case of a sheet 500micro or less, the degree of haze of the polypropylene system sheet of this invention is small excellent in transparency especially.

In the approach of this invention, the polypropylene system sheet which is carried out and is made into the purpose is manufactured as the following using the above-mentioned \*\*\*\* raw material.

That is, melting extrusion of the constituent of a propylene homopolymer and a low crystallinity ethylene-butene-1 copolymer is first carried out to the shape of film. As an approach of carrying out melting extrusion, the T-die method etc. is usually applicable. Under the present circumstances, other resin, such as gas barrier nature resin, such as easy adhesiveness resin, such as polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), unsaturated carboxylic acid or its derivative denaturation polyolefin resin, and ionomer resin, an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (EVOH), a polyamide, polyester, and a polyvinylidene chloride, can also be co-extruded to two-layer or three layers or more.

Thus, the melting resin filmy body which excelled the die outlet in transparency is extruded. In order to obtain the melting resin filmy body which was excellent in transparency here, it is required to extrude on conditions which become smooth [ the front face of a filmy body ] as much as possible. Resin temperature is specifically used as a low eye, and die outlet temperature is warmed using a die lip heater etc., and suppose that it is comparatively high. Usually, what is necessary is just to prepare the difference among about 10–60 degrees C in resin temperature and die outlet temperature. Moreover, it is also effective to use a die without a blemish for a front face.

Subsequently, like the above, the extruded melting resin filmy body is introduced into the slit to which cooling water flows, and is quenched. That is, where the front face of a melting resin filmy body is kept smooth, it fixes by quenching the filmy body before and behind the melting point. For this reason, when the temperature of a filmy body is falling, it is desirable to reheat the front face of a filmy body. Moreover, it is also effective to smooth the front face of a filmy body by roll touch etc.

Quenching is performed here by introducing the extruded melting resin filmy body in the flow direction of cooling water into the slit to which cooling water flows.

Especially the material of the slit section is not restricted but has a metal, plastics, wood, cloth, etc. Moreover, the slit section may consist of one pair of endless belts, one pair of rolls, etc. which maintained predetermined spacing. By using especially the slit section as two steps or the multistage slit beyond it, the sheet which was excellent with much more sufficient productivity can be obtained. Although considering as a tabular slit is desirable as for the 1st step slit when considering as a multistage slit here, the slit after the 2nd step may not be restricted to a tabular slit, but may be a slit of other configurations. The sheet which was excellent with sufficient productivity is obtained by using the 1st step slit as a tabular slit. Although especially a limit does not have the width of the 1st step slit, it is 20mm or less usually 6mm or less more preferably 10mm or less. Moreover, slit height is preferably set to 5mm or more 3mm or more. At least the lowest usually possible water sets supply of the cooling water to a tabular slit to 5mm or less preferably 10mm or less here, for example.

In addition, the drift velocity of cooling water is usually adjusted so that it may become earlier than the travel speed of a resin filmy body, and it may become a twice [ more than ] as many rate as this preferably. Moreover, especially a limit does not have the temperature of cooling water,  $-10$  degrees C  $- +50$  degrees C are especially desirable, and  $20$  degrees C or less are effective for generating prevention of cooling effectiveness and the Hayes spots.

Moreover, although the water solution which added the organic or inorganic thickener is used for the water as cooling water, or water, the water solution which added the thickener is more desirable in respect of the smoothness of homogeneity cooling and a front face. As an organic thickener, various kinds of things, such as naturally-occurring-polymers matter, a semisynthesis article, and synthetic compounds, can be used here. There is protein, such as microorganism mucilage; glue, such as vegetable mucilage; dextrans, such as marine-algae; tragacanth gums, such as mannan; agars [ such as nature; konnyaku of starch, ], such as \*\*\*\*\* starch, potato starch, and wheat starch, and sodium alginate, and gum arabic, and levan, gelatin, casein, and a collagen, etc. in the naturally-occurring-polymers matter. There is starch system matter, such as cellulose system matter; soluble starch, such as a viscose, methyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, carboxymethyl starch, and dialdehyde starch, etc. in a semisynthesis article. Moreover, as synthetic compounds, there are polyvinyl alcohol, sodium polyacrylate, polyethylene oxide, etc.

On the other hand, as an inorganic thickener, there are a silica sol, alumina sol, clay, water glass, various metal salts, etc.

Viscous matter, such as a polyethylene glycol besides [ which added these thickeners to water and prepared them ] a water solution, a polypropylene glycol, and silicone oil, can also be used independently.

the viscosity of the water solution which added the thickener — two to 3000 centipoise (cp) — it should consider as 3 — 1000cp preferably.

Thus, it is non-orientation substantially and the polypropylene system sheet whose degree of haze is 20% or less (thickness criteria of 300micro) can be manufactured. The thickness of this sheet is 300–1200 micrometers. In addition, in order to obtain the sheet which was excellent in transparency as much as possible, cooling conditions need to be controlled. As control of this cooling condition, cooling water is supplied as much as possible to a water-cooled slit with low-water level like the above-mentioned, and while usually carrying out early from the travel speed of the resin filmy body which introduces the rate of flow of the cooling water in a water-cooled slit in the same direction, a cooling slit is further used as multistage and it cools. Moreover, it is desirable to prepare a porous rectification object in a cooling water supply channel. It becomes possible to make the homogeneity of cooling, and the cooling effect high by this.

Thus, a polypropylene system sheet is manufactured by usually quenching a melting resin filmy body at 60 degrees C or less preferably 100 degrees C or less. By the approach of this invention, since die outlet temperature is high set up a little rather than resin temperature, the surface state of the extruded melting resin filmy body can be kept very good. By quenching this filmy body, it is non-orientation substantially and the polypropylene system sheet whose degree of haze is moreover 20% or less (thickness criteria of 300micro) can be obtained.

In addition, it is desirable to heat-treat further the sheet obtained by doing in this way. Heat treatment is below the melting point of the propylene homopolymer which is a raw material, and it is 80 degrees C or more preferably, and it is performed in a temperature requirement lower 10 degrees C than the melting point of a propylene homopolymer the temperature of 70 degrees C or more, and by heating using a heating roller, heating air, an inactive liquid, etc.

In addition, especially, although it is not required, the moderate extension or moderate rolling whose contraction stress is 5kg/cm<sup>2</sup> or less extent may be performed during the above-mentioned heat treatment or before and after heat treatment. That is, the sheet which it quenched is heated below the melting point to desirable temperature lower 5–70 degrees C than the melting point and more desirable temperature lower 5–50 degrees C than the melting point, and roll extension or roll rolling is performed. What is necessary is just to perform heating of this sheet here using a roll, oven, etc. In addition, extension may perform biaxial stretching besides uniaxial stretching. Generating of sagging by sheet heating and Siwa will be lessened more, giving slight orientation to a sheet and holding the thermoforming nature at the time of thermoforming good with this moderate extension or moderate rolling.

The polypropylene system sheet which is carried out and is made into the purpose can be manufactured like the above statement.

Thus, the obtained polypropylene system sheet can be used as the mold goods of a desired configuration by carrying out thermoforming. A vacuum forming and/or pressure forming are used as thermoforming here. What is necessary is just to select a process condition and the shaping approach suitably in consideration of the specifications (a configuration, contraction ratio, etc.) of a container etc.

#### [Effect of the Invention]

The polypropylene system sheet obtained by the approach of this invention has good transparency, and the containers which were moreover excellent in transparency with thermoforming can be obtained easily.

Moreover, since the polypropylene system sheet obtained by the approach of this invention is the thing of real non-orientation, thermoforming nature, such as excelling in mold repeatability, is good [ the sheet ] while compacting pressure is low, ends and can moreover make molding temperature comparatively high.

Furthermore, cold resistance, reinforcement, rigidity, thermal resistance, etc. have balanced highly, and the mold goods obtained by carrying out thermoforming of the polypropylene system sheet and this which are obtained by the approach of this invention are excellent in cold-resistance impact strength, fully holding other physical properties especially. Therefore, it becomes a suitable thing for a package of frozen foods or use in a cold district. Moreover, when thickness considers as a thick material 600micro or more, it compares with the thing of only a propylene homopolymer and has the descriptions, like in transparency, it is equal. And even if the mold goods

obtained by carrying out thermoforming have good thermal resistance and it uses them at an elevated temperature, they do not have a possibility of producing deformation by orientation contraction. Moreover, in order not to make mold goods produce directivity, reinforcement is high, and rigid high mold goods are obtained.

So, especially this invention can be used effective in manufacture of the various containers for a package by thermoforming.

[Example]

Next, the example of this invention is shown.

Melting kneading of the raw material resin shown in examples 1-7 and the example 1 of a comparison - the 8 1st table was carried out using T-die equipment for launching 1 (extruder 90mmphi, ratio-of-length-to-diameter=28, a die width of 550mm,mm [ of die lip opening / 2 ], lip heater heating die) at the resin temperature of 240 degrees C, and the die lip temperature of 280 degrees C, and the transparent melting resin filmy body 2 was extruded. It ranks second. This filmy body It introduces into the two-step slit type water cooler 3 (first-stage slit: at least formm [ 5 ], cooling water temperature 5 degree-C; second stage slit:height of 10mm, a width of 5mm, and slit up water tank water, at least height of 50mm, a width of 2.5mm, and slit up water tank water aremm [ 10 ] and the cooling water temperature of 5 degrees C -- porous rectification object 4 use) shown in Fig. 1 . It quenched, the taking over rate was changed and the polypropylene system sheet of predetermined thickness was obtained. Furthermore, this sheet was heat-treated at 120 degrees C using the-four roll of 300mm of diameters phi, and the polypropylene system sheet was obtained. The physical-properties measurement result of this sheet is shown in the 1st table. In addition, in the example, change of transparency was slight before and after heat treatment.

第 1 表

	原料樹脂		厚み (μm)	引張特性 <sup>*3</sup>										ヘイズ <sup>*4</sup> (%)		収縮応力 <sup>*5</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	デュポン衝撃強度 <sup>*7</sup> (kg・cm/cm)		ビーチャバンクチャー強度 <sup>*8</sup> (kg・cm/cm)
				弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )		降伏強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		伸び率 (%)									
	ポリプロピレン <sup>*1</sup>	α-オレフィン共重合体 <sup>*2</sup> (重量%)										MD	TD	MD	TD		MD	TD	
実施例 1	HPP-Ⅰ	A(5)	300	16,100	15,400	283	269	577	482	480	480	10.0	4.6	0.14	20℃ 28.75	-20℃ 19.43	955		
" 2	"	A(5)	500	16,000	16,000	287	275	584	500	480	500	15.0	11.0	0.085	-	-	1170		
" 3	"	A(10)	300	15,400	14,200	278	246	555	427	440	460	9.8	5.3	0.14	23.75	21.75	1040		
" 4	"	A(10)	500	15,500	14,900	277	259	556	452	480	460	22.0	11.0	0.082	40.00	35.00	-		
" 5	"	A(10)	850	13,600	13,000	264	250	527	437	510	490	47	46	-	79.00	25.00	1710		
比較例 1	"	B(5)	500	16,600	16,700	233	277	546	443	460	450	17.0	14.0	0.063	47.95	19.77	1200		
" 2	"	B(10)	500	15,200	14,100	288	250	517	410	480	420	19.0	13.0	0.084	39.00	11.00	1170		
" 3	"	-	300	18,000	18,000	319	302	512	479	410	465	6.2	2.8	0.24	21.00	4.75	-		
" 4	"	-	850	16,900	17,000	313	311	480	480	460	490	53	53	-	82.00	0.75	-		
実施例 6	HPP-Ⅱ	A(00)	300	17,300	15,900	280	256	550	371	460	410	8.9	4.3	0.14	21.25	16.00	938		
" 7	"	A(00)	850	15,700	15,100	301	279	478	373	500	420	70	67	-	74.00	9.00	1360		
比較例 5	"	-	300	20,900	21,000	331	326	480	443	421	428	7.7	4.6	0.073	18.52	3.75	-		
" 6	"	-	850	17,300	17,900	344	344	425	424	455	460	67	65	-	78.00	0.75	-		
" 7	RPP	-	300	10,200	10,200	224	216	438	414	430	480	2.0	0.7	-	22.16	14.75	-		
" 8	"	-	850	9,600	9,800	238	229	450	420	470	514	23	23	-	70.00	22.00	-		

\*1 ポリプロピレン

HPP-I : ホモポリプロピレン, 密度0.91g/cm<sup>3</sup>, MI2.0g/10分, 出光石油化学㈱製, 出光ポリプロF200S

HPP-II : ホモポリプロピレン, 密度0.91g/cm<sup>3</sup>, MI8.5g/10分, 出光石油化学㈱製, 出光ポリプロF700N

RPP : ランダムポリプロピレン, 密度0.90g/cm<sup>3</sup>, MI7.0g/10分, 出光石油化学㈱製, 出光ポリプロF730N

\*2 α-オレフィン共重合体

A : 低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体, MI5g/10分(230℃), ムーニー粘度(M<sub>L1</sub>+4, 100℃)16, ブテン-1含量30重量%

B : 低結晶性エチレン-プロピレン共重合体, MI8g/10分(230℃), ムーニー粘度(M<sub>L1</sub>+4, 100℃)10, プロピレン含量2重量%

\*3 引張特性

JIS K 7113に準拠

\*4 ヘイズ

ASTM D 1003に準拠

\*5 光沢度

ASTM D 523に準拠

\*6 収縮応力

昇温速度10℃/minで測定した最大応力

\*7 デュボン衝撃強度

東洋テスター㈱製, デュボン衝撃試験機で測定

\*8 ビーチバンクチャー強度

JIS P 8134に準拠

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is an explanatory view showing an example of the water cooler used for the approach of this invention.

- 1 .... T-die equipment for launching, 2 .. Melting resin filmy body  
3 .... A water cooler, 4 .. Rectification object
- 

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-81698

(24) (44)公告日 平成6年(1994)10月19日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 47/88		9349-4F		
C 0 8 J 5/18		9267-4F		
// B 2 9 K 23:00		4F		
B 2 9 L 7:00		4F		

発明の数1(全 7 頁)

(21)出願番号	特願昭61-71368	(71)出願人	999999999 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号
(22)出願日	昭和61年(1986)3月31日	(72)発明者	藤井 淳司 千葉県木更津市真里谷765番地の4
(65)公開番号	特開昭62-227722	(72)発明者	福田 和幸 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地
(43)公開日	昭和62年(1987)10月6日	(74)代理人	弁理士 久保田 藤郎
審判番号	平5-2150	審判の合議体	
		審判長	堀 泰雄
		審判官	仁木 由美子
		審判官	増山 剛
		(56)参考文献	特開 昭61-11217 (J P, A) 特開 昭61-33905 (J P, A) 特開 昭60-171148 (J P, A)

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン系シートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体を3~15重量%含有するプロピレン単独重合体を膜状に溶融押出し、冷却水の流動するスリットに導入し急冷することを特徴とする実質的に無配向であり、かつ、厚み300~1200 $\mu$ mのポリプロピレン系シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はポリプロピレン系シートの製造方法に関し、詳しくは耐寒性、透明性、強度、剛性、耐熱性等にすぐれ、特に熱成形による各種包装用容器類の製造に有効に利用することのできるポリプロピレン系シートの効率的な製造方法に関する。

【従来の技術および発明が解決しようとする問題点】

従来、ポリプロピレン系シートは強度、耐熱性、耐透湿

性などにすぐれているため、真空成形、圧空成形などの熱成形手段で形成され各種軽量容器として用いられている。しかしながら、通常の成形方法で得られたポリプロピレンシートは透明性、剛性、熱成形性などがポリスチレンやポリ塩化ビニル樹脂などに劣るため、その利用は大巾に制限されている。特にその透明性が一段と低く競合製品にとって代わるまでに至っていない。

そこで、ポリプロピレンの透明性を改善するためポリプロピレンを溶融押出し膜状体を急冷することにより結晶構造を制御することが種々提案されている。しかしながら、冷却ロールを用いる方法ではロール表面へ水滴が付着するため、露点以下に冷却することができない。このため急冷条件に限界があると共に、空気巻き込みなどにより表面状態にすぐれたシートを得ることができない。また、水冷法にあっては急冷の効果は高いものの均一冷



却ができないためシートの均一性（表面および内部）にすぐれたものを得ることができないという欠点がある。さらに、結晶構造を制御するために造核剤を用いることも知られているが、ポリ塩化ビニル樹脂と競合できるポリプロピレンシートは得られていない。

したがって、研究は石油樹脂或いは造核剤などを添加し、原料自体を改質する方法やポリプロピレンシート自体の透明性ではなく、熱成形した容器の透明性を向上させる方向にある。しかしながら、石油樹脂の添加はポリプロピレンの有する耐熱性や耐透湿性を低下させると共に透明性の改善効果が十分ではない。また、造核剤の添加はブリードといった問題やさらには衛生性といった問題もある。したがって、透明性にすぐれたシートにするためにはさらにポリプロピレンシートを75～125℃の温度で1.5～3.0の圧延倍率で圧延する必要がある、実質的にシートに配向を生じさせるものである。また、後者は具体的には透明性の不十分なシートを延伸または圧延することによって透明性をある程度改良したシートとした後、高度に配向が生じる比較的低温で圧空成形し、透明性として霞度10%以下の容器とするものである。したがって、この方法では透明性が要求されるシートそのものの用途には使用することができない。また、シートが配向しているため、さらには比較的低温成形のため、高圧用の特殊熱成形装置を必要とすると共に成形性も十分でなく型再現性が悪い欠点がある。さらに、容器は透明であるものの高度に配向しているため、高温で使用すると収縮変形が生じるという欠点がある。

一方、本発明者らは既に特殊な水冷方法の採用により、実質的に無配向でかつ透明性にすぐれ、しかも熱成形が容易で耐熱性にすぐれた容器類を得ることのできるシートの製造方法を提案している。この方法で得られるポリプロピレン単独重合体シートは、透明性、剛性、強度などにおいて総合的にすぐれた特徴を有しているものの、低温における使用において、耐衝撃性が十分でないという問題がある。そこで、低温耐衝撃性の良好なものとしてポリプロピレン-エチレンランダム共重合体を使用することも考えられるが、剛性、強度、耐熱性、特に剛性が低く、容器などの分野での使用ができないという欠点がある。本発明は上記従来の欠点を解消し、特に耐寒性にすぐれ、と共に透明性や強度、剛性、耐熱性等にすぐれた容器類を容易に熱成形することのできるポリプロピレン系シートの効率的な製造方法の提供を目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体を3～15重量%含有するポリプロピレン単独共重合体を膜状に溶融押出し、冷却水の流動するスリットに導入し急冷することを特徴とする実質的に無配向であり、かつ、厚み300～1200 $\mu$ mのポリプロピレン系シートの製造方法を提供するものである。

本発明においては原料としてポリプロピレン単独重合体と「低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体の組成物を用いる。

ここでポリプロピレン単独重合体としてはメルトインデックス(MI)が0.1～15g/10分、好ましくは0.2～10g/10分、より好ましくはその混練性の点から0.3～3g/10分のもので用いられる。ここでMIが15g/10分を超えるものであると、シートの溶融強度が小さく、逆に0.1g/10分未満のものでは混練性が悪く、共に熱成形などの二次成形が困難となる。また、このポリプロピレン単独重合体には、本発明の効果を実質的に損わない範囲でポリプロピレンと30重量%以下のエチレン、ブテン-1などとのランダムコポリマーを混合したものを含むものである。

次に低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体とは、エチレンとブテン-1とを主成分とする弾性を有する共重合体であって、通常結晶化度が40%以下、密度0.85～0.90g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス(MI) (230℃) 0.1～100g/10分、好ましくは結晶化度30%以下、密度0.85～0.88g/cm<sup>3</sup>、MI (230℃) 0.5～50g/10分のものである。

ここで結晶性エチレン-ブテン-1共重合体としては、通常、エチレン含有量が40～90モル%、好ましくは50～80モル%のものが用いられる。また、この低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体には少量の他の共重合可能な成分、たとえば1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン成分、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン成分などを第三成分として含んでもよい。

本発明においては、上記の結晶性エチレン-ブテン-1共重合体を3～15重量%含有するポリプロピレン単独重合体を原料として用いる。ここで結晶性エチレン-ブテン-1共重合体の割合が上記範囲外であると耐寒性、耐熱性、剛性に劣ったものとなるので好ましくない。

なお、本発明においては上記成分以外にシリカ、タルク、p-tert-ブチル安息香酸、アルミニウム、ジベンジリデンソルビトールなどの結晶核剤；脂肪酸、脂肪酸金属塩などの滑剤；フェノール系や亜リン酸エステル系の酸化防止剤や紫外線吸収剤、 $\gamma$ -線吸収剤、着色剤等の添加剤を含んだものであってもよい。

本発明の方法により得られるポリプロピレン系シートは上記成分からなり、実質的に無配向のものである。このものは厚み300 $\mu$ のものを基準としたときの霞度が通常20%以下、好ましくは15%以下である。なお、シートの霞度は厚みとともに変化する。例えば、厚み300 $\mu$ のときに霞度が10%程度のシートは、厚みが500 $\mu$ になると20%以上となり、さらに厚みが850 $\mu$ になると霞度が50%程度にまで変化する。

なお、実質的に無配向とはシートに延伸または圧延工程が付与されていないことを意味する。また、本発明のポリプロピレン系シートの霞度は500 $\mu$ 以下のシートの場合、特に小さく透明性にすぐれたものである。

本発明の方法においては、上記した如き原料を用い、以下の如くして目的とするポリプロピレン系シートを製造する。

すなわち、まずプロピレン単独重合体と低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体の組成物を膜状に熔融押出する。熔融押出する方法としては、通常Ｔ-ダイ法などを適用することができる。この際、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、不飽和カルボン酸またはその誘導体変性ポリオレフィン樹脂、アイオノマー樹脂などの易接着性樹脂やエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデンなどのガスバリアー性樹脂等の他の樹脂を２層または３層以上に共押出することもできる。

このようにしてダイ出口より透明性にすぐれた熔融樹脂膜状体を押出す。ここで透明性にすぐれた熔融樹脂膜状体を得るため、できるだけ膜状体の表面が滑らかとなるような条件で押出が必要である。具体的には樹脂温度を低目とし、ダイ出口温度をダイリップヒーターなどを用いて加温して比較的高目としておく。通常は樹脂温度とダイ出口温度に10～60℃程度の差異を設けておけばよい。また、表面に傷のないダイを用いることも有効である。

次いで、上記の如く押出された熔融樹脂膜状体を冷却水の流動するスリットに導入し急冷する。すなわち、熔融樹脂膜状体の表面を滑らかに保った状態で、融点前後の膜状体を急冷することにより固定する。このため、膜状体の温度が低下している場合には膜状体の表面を再加熱しておくことが好ましい。また、膜状体の表面をロールタッチなどにより滑らかにしておくことも有効である。ここで急冷は、押出された熔融樹脂膜状体を冷却水の流動するスリット中に冷却水の流動方向に導入することにより行なわれる。

スリット部の素材は特に制限されず、金属、プラスチック、木材、布などがある。また、スリット部は所定間隔を保った１対の無端ベルトや１対のロールなどで構成してもよい。特にスリット部を２段あるいはそれ以上の多段スリットにすることにより、一層生産性良く優れたシートを得ることができる。ここで多段スリットとする場合、第１段目スリットは板状スリットとすることが好ましいが、第２段目以降のスリットは板状スリットに限られず、他の形状のスリットであってもよい。第１段目スリットを板状スリットとすることにより生産性良く優れたシートが得られる。第１段目スリットの中は特に制限はないが、通常20mm以下、好ましくは10mm以下、より好ましくは6mm以下である。また、スリット高さは3mm以上、好ましくは5mm以上とする。ここで板状スリットへの冷却水の供給は通常できるだけ低い水位、例えば10mm以下、好ましくは5mm以下とする。

なお、冷却水の流動速度は通常、樹脂膜状体の走行速度より早くなるように、好ましくは２倍以上の速度となる

ように調節する。また、冷却水の温度は特に制限はなく、-10℃～+50℃が好ましく、特に20℃以下が冷却効率、ヘイズ斑の発生防止に効果的である。

また、冷却水としての水のみ、あるいは水に有機もしくは無機の増粘剤を添加した水溶液が用いられるが、増粘剤を添加した水溶液の方が均一冷却、表面の滑らかさの点で好ましい。ここで有機増粘剤としては天然高分子物質、半成品、成品など各種のものを使用できる。天然高分子物質には、かんしょデンプン、ばれいしょデンプン、小麦デンプンなどのデンプン質；こんにやくなどのマンナン；寒天、アルギン酸ナトリウムなどの海藻類；トラガントガム、アラビアゴムなどの植物粘質物；デキストラン、レバンなどの微生物粘質物；にかわ、ゼラチン、カゼイン、コラーゲンなどのタンパク質等がある。半成品には、ビスコース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系物質；可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプンなどのデンプン系物質等がある。また、成品としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド等がある。

一方、無機増粘剤としてはシリカゾル、アルミナゾル、粘土、水ガラス、各種金属塩などがある。

これら増粘剤を水に加えて調製した水溶液のほか、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シリコンオイルなどの粘性物質を単独で使用することもできる。

増粘剤を加えた水溶液の粘度は2～3000センチポイズ（cp）、好ましくは3～1000cpとすべきである。

このようにして実質的に無配向であり、露度が20%以下（厚み300μ基準）であるポリプロピレン系シートを製造することができる。このシートの厚みは300～1200μmである。なお、できるだけ透明性にすぐれたシートを得るためには冷却条件の制御が必要である。この冷却条件の制御としては、前述の如く水冷スリットに、できるだけ低水位で冷却水を供給し、水冷スリット中の冷却水の流速を同じ方向に導入する樹脂膜状体の走行速度より通常早くするとともに、さらに冷却スリットを多段にして冷却する。また、冷却水供給水路には多孔質の整流体を設けることが好ましい。これにより冷却の均一性、冷却効果を高くすることが可能となる。

このようにして熔融樹脂膜状体を通常100℃以下、好ましくは60℃以下に急冷することによりポリプロピレン系シートを製造する。本発明の方法では、ダイ出口温度を樹脂温度よりも若干高目に設定しているので、押出された熔融樹脂膜状体の表面状態を極めて良好に保つことができる。この膜状体を急冷することにより、実質的に無配向であり、しかも露度が20%以下（厚み300μ基準）であるポリプロピレン系シートを得ることができる。

なお、このようにして得られたシートをさらに熱処理しておくことが好ましい。熱処理は、原料であるプロピレ

ン単独重合体の融点以下であって70℃以上の温度、好ましくは80℃以上であってプロピレン単独重合体の融点より10℃低い温度範囲において、加熱ロール、加熱空気、不活性液体などを用いて加熱することにより行なわれる。

なお、特に必要ではないが、上記熱処理中、或いは熱処理の前後において、収縮応力が5kg/cm<sup>2</sup>以下程度の適度の延伸または圧延を行なってもよい。すなわち、急冷されたシートを融点以下、好ましくは融点より5～70℃低い温度、より好ましくは融点より5～50℃低い温度に加熱し、ロール延伸またはロール圧延を行なう。ここで該シートの加熱はロールやオープン等を用いて行なえばよい。なお、延伸は一軸延伸の他、二軸延伸を行なってもよい。この適度な延伸または圧延によってシートに軽度の配向を付与し、熱成形時の熱成形性を良好に保持したままシート加熱によるタルミ、シワの発生をより少なくすることとなる。

叙上の如くして目的とするポリプロピレン系シートを製造することができる。

このようにして得られたポリプロピレン系シートは熱成形することにより所望の形状の成形品とすることができる。ここで熱成形としては真空成形および／または圧空成形が用いられる。成形条件、成形方法は容器の仕様（形状、絞り比など）等を考慮して適宜選定すればよい。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法により得られるポリプロピレン系シートは透明性が良好であり、しかも熱成形により透明性にすぐれた容器類を容易に得ることができる。

また、本発明の方法により得られるポリプロピレン系シートは実質無配向のものであるため、成形圧力が低くて済み、しかも成形温度を比較的高くできるとともに型再現性にすぐれるなど熱成形性が良好である。

さらに、本発明の方法により得られるポリプロピレン系シートおよびこれを熱成形して得られる成形品は耐寒性、強度、剛性、耐熱性等が高度にバランスされており、特に他の物性を十分に保持しつつ、耐寒衝撃強度にすぐれたものである。したがって、冷凍食品の包装や寒冷地での使用に好適なものとなる。

また、厚みが600μ以上の厚物とした場合には、プロピレン単独重合体のみのものに比し透明性においては遜色がないなどの特徴を有する。しかも、熱成形して得られた成形品は耐熱性が良好であり高温で使用しても配向収縮による変形を生じる虞がない。また、成形品に方向性を生じさせないため強度が高く、しかも剛性の高い成形品が得られる。

それ故、本発明は特に熱成形による各種包装用容器類の製造に有効に用いることができる。

#### 〔実施例〕

次に本発明の実施例を示す。

実施例1～7および比較例1～8

第1表に示す原料樹脂をT-ダイ押出装置1（押出機90mmφ、L/D=28、ダイ巾550mm、ダイリップ開度2mm、リップヒーター加熱ダイ）を用いて樹脂温度240℃、ダイリップ温度280℃で熔融混練し、透明な熔融樹脂膜状体2を押出した。次いで、この膜状体を第1図に示す二段スリット式水冷装置3（第一段スリット：高さ50mm、巾2.5mm、スリット上部水槽水位5mm、冷却水温5℃；第二段スリット：高さ10mm、巾5mm、スリット上部水槽水位10mm、冷却水温5℃…多孔性整流体4使用）に導入して急冷し、引取速度を変えて所定の厚みのポリプロピレン系シートを得た。さらに、このシートを径300mmφのロール4本を用いて120℃で熱処理し、ポリプロピレン系シートを得た。このシートの物性測定結果を第1表に示す。なお、実施例においては熱処理前後において、透明性の変化は僅かであった。

第 1 表

	原料樹脂		厚み (μm)	引張特性**										ヘイズ** (%)		光沢度 % (%)	収縮応力 <sup>※6</sup> (kg/cm <sup>2</sup> )	デュポン衝撃強度 <sup>※7</sup> (kg・cm/cm)		ピーチバンク チャー強度 <sup>※8</sup> (kg・cm/cm)
				ポリプロ ピレン <sup>※1</sup>		α-オレフイ ン共重合体 <sup>※2</sup> (重量%)		弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )		降伏強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )								
						MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD			MD	TD	
実施例 1	HPP-I	A(5)	300	16,100	15,400	283	269	577	482	480	480	10.0	4.6	102	0.14	28.75	19.43	955		
〃 2	〃	A(5)	500	16,000	16,000	287	275	564	500	480	480	15.0	11.0	100	0.085	—	—	1170		
〃 3	〃	A(10)	300	15,400	14,200	278	246	555	427	440	460	9.8	5.3	106	0.14	23.75	21.75	1040		
〃 4	〃	A(10)	500	15,500	14,900	277	259	556	452	480	460	22.0	11.0	75	0.092	40.00	35.00	—		
〃 5	〃	A(10)	850	13,600	13,000	264	250	527	437	510	490	47	46	84	—	79.00	25.00	1710		
比較例 1	〃	B(5)	500	16,600	16,700	293	277	546	443	460	450	17.0	14.0	96	0.063	47.95	19.77	1200		
〃 2	〃	B(10)	500	15,200	14,100	268	250	517	410	480	420	19.0	13.0	92	0.084	39.00	11.00	1170		
〃 3	〃	—	300	18,000	18,000	319	302	512	479	410	465	6.2	2.8	104	0.24	21.00	4.75	—		
〃 4	〃	—	850	16,900	17,000	313	311	480	480	460	490	53	53	91	—	82.00	0.75	—		
実施例 6	HPP-II	A(00)	300	17,300	15,900	290	256	550	371	460	410	8.9	4.3	102	0.14	21.25	16.00	938		
〃 7	〃	A(00)	850	15,700	15,100	301	279	478	373	500	420	70	67	72	—	74.00	9.00	1360		
比較例 5	〃	—	300	20,900	21,000	331	326	480	443	421	428	7.7	4.6	115	0.073	18.52	3.75	—		
〃 6	〃	—	850	17,300	17,900	344	344	426	424	455	460	67	65	84	—	78.00	0.75	—		
〃 7	RPP	—	300	10,200	10,200	224	216	438	414	430	480	2.0	0.7	126	—	22.16	14.75	—		
〃 8	〃	—	850	9,600	9,800	238	229	450	420	470	514	23	23	106	—	70.00	22.00	—		

\*1 ポリプロピレン

HPP-I: ホモポリプロピレン, 密度0.91g/cm<sup>3</sup>, M12.0g/10分, 出光石油化学<sup>(株)</sup>製, 出光ポリプロF200S

HPP-II: ホモポリプロピレン, 密度0.91g/cm<sup>3</sup>, M18.5g/10分, 出光石油化学<sup>(株)</sup>製, 出光ポリプロF700N

RPP: ランダムポリプロピレン, 密度0.90g/cm<sup>3</sup>, M17.0g/10分, 出光石油化学<sup>(株)</sup>製, 出光ポリプロF730N

**\*2 α-オレフィン共重合体**

A: 低結晶性エチレン-ブテン-1共重合体, M15g/10分(230℃), ムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>100℃)16, ブテン-1含量30重量%

B: 低結晶性エチレン-プロピレン共重合体, M18g/10分(230℃), ムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>100℃)10, プロピレン含量22重量%

**\*3 引張特性**

JIS K 7113に準拠

**\*4 ヘイズ**

ASTM D 1003に準拠

**\*5 光沢度**

ASTM D 523に準拠

**\*6 収縮応力**

昇温速度10℃/minで測定した最大応力

**\*7 デュボン衝撃強度**

東洋テスター<sup>(株)</sup>製, デュボン衝撃試験機で測定

**\*8 ビーチパンクチャー強度**

JIS P 8134に準拠

**【図面の簡単な説明】**

第1図は本発明の方法に使用する水冷装置の一例を示す説明図である。

1……T-ダイ押出装置、2……溶融樹脂膜状体  
3……水冷装置、4……整流体

【第1図】

